

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-276945
(P2000-276945A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000. 10. 6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22	A 2 H 0 2 G
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	4 E 3 5 1
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 4 J 0 3 8
H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09	D 5 E 3 4 3
			B 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-81542	(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22) 出願日	平成11年3月25日 (1999. 3. 25)	(72) 発明者	久保田 正博 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72) 発明者	伊波 通明 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72) 発明者	渡辺 静晴 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導体ペースト及びそれを用いた回路基板

(57) 【要約】

【課題】 基板との密着力が高く、微細かつ厚膜の導体パターンを形成でき、さらにゲル化を抑制して保存安定性に優れた導体ペーストを提供すること。

【解決手段】 酸性官能基を有する有機バインダ、ガラス及び／又はセラミックからなる無機粉末、並びに、導電性金属粉末を混合してなり、少なくとも前記無機粉末、前記導電性金属粉末のいずれか一方が多価金属を含む導体ペーストであって、前記導体ペースト中に沸点178℃以上のモノオール化合物を含有していることを特徴とする、導体ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性官能基を有する有機バインダ、ガラス及び／又はセラミックからなる無機粉末、並びに、導電性金属粉末を混合してなり、少なくとも前記無機粉末、前記導電性金属粉末のいずれか一方が多価金属を含む導体ペーストであって、前記導体ペースト中に沸点178℃以上のモノオール化合物を含有していることを特徴とする、導体ペースト。

【請求項2】 前記導電性金属粉末は、金、銀、銅、白金、アルミニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデン、タングステンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の導体ペースト。

【請求項3】 前記導体ペーストの前記無機粉末及び前記導電性金属粉末の体積分率は、30%以上、90%未満であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の導体ペースト。

【請求項4】 前記導体ペーストには、さらに感光性有機成分が含まれていることを特徴とする、請求項1に記載の導体ペースト。

【請求項5】 前記導電性金属粉末の平均粒径は、0.1μm以上、10μm未満であることを特徴とする、請求項4に記載の導体ペースト。

【請求項6】 前記無機粉末の平均粒径は、0.1μm以上、10μm未満であることを特徴とする、請求項4に記載の導体ペースト。

【請求項7】 前記導体ペーストには、さらに紫外線吸収剤が含まれていることを特徴とする、請求項4に記載の導体ペースト。

【請求項8】 前記有機バインダは、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体であることを特徴とする、請求項1又は4に記載の導体ペースト。

【請求項9】 前記導体ペーストの溶液部分に溶出している前記多価金属のイオンに対して、前記モノオール化合物が2倍モル以上含有されていることを特徴とする、請求項1又は4に記載の導体ペースト。

【請求項10】 前記導体ペーストには、さらに有機溶剤が含まれており、前記モノオール化合物と前記有機溶剤との合計量のうち、前記モノオール化合物が10～92重量%占めていることを特徴とする、請求項1又は4に記載の導体ペースト。

【請求項11】 基板上に、請求項1乃至10のいずれかに記載の導体ペーストを用いて所望のパターンを形成し、これを焼成してなることを特徴とする、回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に所望の導体パターンを形成する際に用いる導体ペースト、及び、それを用いた回路基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、移動体通信機器、衛星放送受信機器、コンピュータ等に用いられる高周波電子部品は、小型かつ高性能であることが強く求められている。また、高周波電子部品の配線パターンに関しても、その高密度化及び信号の高速化への対応が要求されており、その高密度化や信号の高速化を達成するためには、配線パターンの微細化及び厚膜化が必要である。

【0003】従来より、高周波電子部品の配線パターン形成は、鉄や銅等の多価金属からなる導電性金属粉末と有機バインダや有機溶媒からなる有機ビヒクルとを混合した導体ペーストを用いて絶縁性基板上に配線パターンを形成し、次いでこれを乾燥した後、焼成するといった手法が用いられてきた。ここで、配線パターン形成はスクリーン印刷法によるのが一般的であり、この方法で形成した配線パターンの配線幅及び配線間ピッチは50μm程度が限界であった。

【0004】これに対して、特開平5-287221号公報、特開平8-227153号公報等には、感光性導体ペーストを用いたフォトリソグラフィ法による微細厚膜配線の形成方法が提案されている。この手法は、導電性金属粉末、側鎖にカルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物、光重合開始剤等からなる感光性導体ペーストを絶縁性基板上に塗布し、これを乾燥後、フォトリソグラフィ法に基づいてパターニングするというものである。

【0005】他方、特開平6-224538号公報、特開平8-335757号公報等には、ガラス粉末を含有する感光性導体ペーストを用いたフォトリソグラフィ法による微細厚膜配線の形成方法が提案されている。この手法は、感光性導体ペースト中にガラス粉末を含有させ、導体パターンとセラミック基板との接着性を向上するというものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、感光性導体ペーストを用いたフォトリソグラフィ法においては、環境への配慮から、水若しくはアルカリ水溶液による現像が可能であることが望まれており、そのために、カルボキシル基等のプロトン遊離する性質のある酸性官能基が有機バインダ中に導入されている。

【0007】しかしながら、そのような有機バインダを用いた場合、溶液中に溶出した多価金属のイオンと、プロトン遊離後に生成される有機バインダのアニオンとが反応して、イオン架橋による3次元ネットワークが形成されてゲル化が生じる。感光性導体ペーストがゲル化してしまうと、塗布が困難になるばかりか、たとえ塗布できたとしても現像が不安定になる等、その使用が困難となる。

【0008】ゲル化を防止する方法として、例えば特開平9-218509号公報ではリン酸等のリン含有化合物を、特開平9-218508号公報ではベンゾトリア

ゾール等のアゾール構造を持つ化合物を、特開平9-22723号公報では酢酸等のカルボキシル基を有する有機化合物を、それぞれゲル化抑制剤として含有した感光性導体ペーストが開示されている。しかしながら、これらの方法は、感光性導体ペーストがゲル化するまでの時間を若干伸ばすに過ぎず、これらのゲル化抑制剤を含有したとしても、感光性導体ペーストの使用は実質的に困難であった。

【0009】また、特開平10-171107号公報では、有機溶剤として、3-メチル-3-メトキシブタノールを使用することによってゲル化を防止できるとしている。しかしながら、3-メチル-3-メトキシブタノールは沸点が174℃と低いため、塗布後の感光性導体ペーストを乾燥させたときに有機溶剤成分が完全に蒸発してしまい、ゲル化防止の効用がなくなる。その結果、乾燥状態のペースト中でもゲル化と似たような現象、すなわちイオン架橋による3次元ネットワークが形成されて実質的な分子量が高くなるという現象が起こって、未露光部が現像液に溶出しなくなる、等の問題が生じることがある。

【0010】本発明は、上述した問題点を解決するものであり、その目的は、基板との密着力が高く、微細かつ厚膜の導体パターンを形成でき、さらにゲル化を抑制して保存安定性に優れた導体ペースト、並びに、それを用いた回路基板を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、溶液中に酸性官能基を有する有機バインダのアニオンと多価金属のイオンとが溶出してしまうような系に、沸点178℃以上のモノオール化合物を含有させることにより、ゲル化を有効に防止できることを見出した。

【0012】すなわち、本発明は、酸性官能基を有する有機バインダ、ガラス及び／又はセラミックからなる無機粉末、並びに、導電性金属粉末を混合してなり、少なくとも前記無機粉末、前記導電性金属粉末のいずれか一方が多価金属を含む導体ペーストであって、前記導体ペースト中に沸点178℃以上のモノオール化合物を含有していることを特徴とする導体ペーストに係るものである。

【0013】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記導電性金属粉末は、金、銀、銅、白金、アルミニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデン、タングステンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。

【0014】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記導体ペーストの前記無機粉末及び前記導電性金属粉末の体積分率は、30%以上、90%未満であることを特徴とする。

【0015】また、本発明の導体ペーストにおいて、前

記導体ペーストには、さらに感光性有機成分が含まれていることを特徴とする。

【0016】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記導電性金属粉末の平均粒径は、0.1μm以上、10μm未満であることを特徴とする。

【0017】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記無機粉末の平均粒径は、0.1μm以上、10μm未満であることを特徴とする。

【0018】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記導体ペーストには、さらに紫外線吸収剤が含まれていることを特徴とする。

【0019】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記有機バインダは、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体であることを特徴とする。

【0020】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記導体ペーストの溶液部分に溶出している前記多価金属のイオンに対して、前記モノオール化合物が2倍モル以上含有されていることを特徴とする。

【0021】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記導体ペーストには、さらに有機溶剤が含まれており、前記モノオール化合物と前記有機溶剤との合計量のうち、前記モノオール化合物が10〜92重量%占めていることを特徴とする。

【0022】さらに、本発明は、基板上に、上述した本発明の導体ペーストを用いて所望のパターンを形成し、これを焼成してなることを特徴とする回路基板を提供するものである。

【0023】本発明の導体ペーストによれば、上述した導体ペースト中に沸点178℃以上のモノオール化合物を含有しているので、塗布前のペースト状態、塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれにおいてもゲル化の発生を十分に抑制することができ、また、基板との密着力が高く、微細かつ厚膜の導体パターンを形成できる。

【0024】また、本発明の回路基板によれば、絶縁性基板上に本発明の導体ペーストによる所望のパターンを形成し、これを焼成してなる導体パターンを有しているので、基板との密着力が高く、微細かつ厚膜の導体パターンを形成でき、ひいては、高密度配線化、高速信号化を達成した回路基板を得ることができる。

【0025】これは、モノオール化合物中のヒドロキシル基(−OH)は、有機バインダの酸性官能基(特にカルボキシル基)に比べて、多価金属イオンとの結合力が際立って強く、したがって、導体ペーストの溶液部分に溶出した多価金属イオンとモノオール化合物とが先に反応して、有機バインダのアニオンと多価金属イオンとのイオン架橋及びその3次元ネットワーク形成を妨げることによるものである。また、モノオール化合物はただ1つのヒドロキシル基を有するので、モノオール化合物と多価金属イオンとが反応しても、イオン架橋による3次元ネットワークを形成しない。さらに、前記モノオール

化合物は沸点が178℃以上であるから、その塗布後、乾燥処理を施した後も、モノオール化合物は塗膜中に有意に残存し、そのゲル化防止能を十分に発揮する。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の導体ペーストを更に詳細に説明する。

【0027】本発明の導体ペーストにおいて、沸点178℃以上のモノオール化合物としては、1-オクチルアルコール、2-オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、1-メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、トリメチルヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、クレゾール、乳酸ブチル、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルアクリレート、フェネチルアルコール、メルカプトブタノール、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルピペラジン、シクロヘキサノンオキシム、ヒドロキシメトキシアリルベンゼン、ヒドロキシメトキシベンズアルデヒド、ヒドロキシメチルピペラジン、ヒドロキシプロピオニトリル、ヒドロキシアセトナフトン、ヒドロキシベンズアルデヒド、ヒドロキシアセトフェノン、ヒドロキシベンゾイミダゾール、フェニルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシベンゾフェノン、ベンゾイン、チモール、ヒドロキシメトキシ安息香酸、ヒドロキシメチル安息香酸、ヒドロキシメチルピロン、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシナフトキノン、ヒドロキシノルボルネンジカルボキシイミド、ヒドロキシフェニル酢酸、ヒドロキシフェニルグリシン、ヒドロキシフタルイミド、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ヒドロキシプロピオフェノン、ヒドロキステアリン酸、ヒドロキシこはく酸イミド、ヒドロキシトルイル酸等が挙げられる。

【0028】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記無機粉末はガラス粉末及び／又はセラミック粉末である。なお、ガラス粉末としては、ホウ珪酸系ガラス粉末等の公知のガラス粉末を使用でき、セラミック粉末としては、結晶化ガラス系、ガラス複合系、非ガラス系の公知のセラミック粉末を用いることができる。

【0029】特に、前記ガラス粉末は、 $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-PbO}$

$\text{-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系等の、2価以上の価数を持つ多価金属酸化物を含むものであってよい。また、前記セラミック粉末は、2価以上の価数を持つ多価金属化合物を含むセラミック粉末であってよい。例えば、Al、Ba、Ti、Sr、Pb、Zr、Mn、Co、Ni、Fe、Y、Nb、La及びRuからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価金属の酸化物、硼化物、窒化物、ケイ化物等が挙げられる。

【0030】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記導電性金属粉末は、金、銀、銅、白金、アルミニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデン、タングステンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。特に、多価金属である、銅、アルミニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデン、タングステン若しくはそれらの混合物を用いる場合、この多価金属によるイオンと酸性官能基を有する有機バインダのアニオンとのイオン架橋及び3次元ネットワークの形成を有効に抑制できる。

【0031】すなわち、本発明の導体ペーストは、導電性金属粉末を構成する金属粉末が2価以上の価数を有する多価金属である場合、ガラス及び／又はセラミックからなる前記無機粉末を構成する金属化合物（金属酸化物）が2価以上の価数を有する多価金属を含む化合物である場合、或いは、これらの両方である場合に、溶液中に溶出してくる多価金属のイオンと、カルボキシ基等の酸性官能基を有する有機バインダのアニオンとのイオン架橋、3次元ネットワークの形成を抑制して、そのゲル化を有効に抑制するものである。

【0032】また、本発明の導体ペースト中の前記無機粉末及び前記導電性金属粉末の体積分率は、導体ペーストの焼結性を向上できることから、30～90%であることが望ましい。体積分率が30%未満であると、焼成時に体積収縮が激しくなり、例えば、パターンを形成した時には断線が発生することがある。他方、体積分率が90%以上であると、形成した構造物自体の強度が極めて弱くなり、焼成時に構造物が壊れてしまうことがある。なお、本発明において、前記無機粉末の体積分率は、導体ペーストに対する焼成後に残存する無機粉末の体積分率を意味する。

【0033】また、本発明の導体ペーストには、感光性有機成分が含まれていることが望ましい。すなわち、導体ペースト中に感光性有機成分を含有させることによって、感光性導体ペーストを構成できる。

【0034】すなわち、本発明による感光性導体ペーストは、沸点178℃以上のモノオール化合物を含んでいるから、塗布前のペースト状態、塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれにおいても、ゲル化が十分に抑制され、その安定性が向上すると共に、フォトリソグラフィ法におけ

る現像処理を安定に実施し、微細かつ厚膜の導体パターンを基板との密着性良く形成することができる。

【0035】なお、前記感光性有機成分とは、従来から公知の光重合性、若しくは光変性化合物のことであって、例えば、(1)不飽和基等の反応性官能基を有するモノマーやオリゴマーと、芳香族カルボニル化合物等の光ラジカル発生剤の混合物、(2)芳香族ビスアジドとホルムアルデヒドの縮合体等のいわゆるジアゾ樹脂、

(3)エポキシ化合物等の付加重合性化合物とジアリルヨウドニウム塩等の光酸発生剤の混合物、(4)ナフトキノンジアジド系化合物、等が挙げられる。このうち、特に好ましいのは、不飽和基等の反応性官能基を有するモノマーやオリゴマーと、芳香族カルボニル化合物等の光ラジカル発生剤の混合物である。

【0036】前記反応性官能基含有モノマー・オリゴマーとしては、ヘキサンジオールトリアクリレート、トリプロピレングリコールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、エトキシ化ニルフェノールアクリレート、1、3-ブタンジオールジアクリレート、1、4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化グリセリルトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1、4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1、6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1、3-ブチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が挙げられる。

【0037】また、前記光ラジカル発生剤としては、ベンジル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブ

チルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルジメチルケタール、2-n-ブトキシ-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-クロロチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、3、3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2、4-ジメチルチオキサントン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2、2-ジメトキシ-1、2-ジフェニルエタン-1-オン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、メチルベンゾイルホルメート、1-フェニル-1、2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オン、ビス(2、6-ジメトキシベンゾイル)-2、4、4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ビス(2、4、6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0038】また、本発明による感光性導体ペーストにおいて、前記導電性金属粉末の平均粒径(D50)は、露光に必要な光量を最小限に抑え、現像処理を良好に行うことができることから、0.1μm以上、10μm未満であることが望ましい。前記導電性金属粉末の平均粒径が0.1μm未満では、露光感度が低下して必要な露光光量が増大する傾向にあり、他方、平均粒径が10μm以上であると、現像時に疎粒による解像度の低下が生じることがある。同様の理由で、前記無機粉末の平均粒径(D50)も、0.1μm以上、10μm未満であることが望ましい。

【0039】また、本発明による感光性導体ペースト組成物において、感光性導体ペースト中には、さらに紫外線吸収剤が含まれていることが望ましい。紫外線吸収剤を含むことによって、露光光線の吸収性を向上できると同時に光散乱による露光不良を最小限に抑えることができる。紫外線吸収剤としては、アゾ系赤色顔料、アミン系赤色染料等が挙げられる。

【0040】また、本発明の導体ペーストにおいて、前記有機バインダは、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体であることが望ましい。このような有機バインダは感光性有機バインダとしても有用であり、アルカリ系又は水系の現像液で現像処理を容易に行うこと

ができる。

【0041】特に、前記有機バインダが側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体である場合、この共重合体によるアニオンと、溶液中に溶出してくる多価金属イオンとがイオン架橋し、3次元ネットワークが形成され易い。したがって、このような系に前記モノオール化合物を添加することによって、そのイオン架橋、3次元ネットワークの形成を極めて有効に抑制できる。

【0042】なお、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を含む前記有機バインダは、例えば、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物を共重合させることにより製造することができる。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸及びこれらの無水物等が挙げられる。一方、エチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル、フマル酸モノエチル等のフマル酸エステル等が挙げられる。また、前記アクリル系共重合体は、以下のような形態の不飽和結合を導入したものを使用してもよい。

【0043】(1) 前記アクリル系共重合体の側鎖のカルボキシル基に、これと反応可能な、例えばエポキシ基等の官能基を有するアクリル系モノマーを付加したもの。

【0044】(2) 側鎖のカルボキシル基の代わりにエポキシ基が導入されてなる前記アクリル系共重合体に、不飽和モノカルボン酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和多価カルボン酸無水物を導入したもの。

【0045】また、本発明の導体ペーストにおいては、その溶液部分に溶出する前記多価金属のイオンのモル数に対して、前記モノオール化合物が2倍モル以上含有されていることが望ましい。その含有量が2倍モル未満であると、ゲル化を十分に防ぐことは困難である。なお、溶出した多価金属イオンのモル数は、遠心分離法や逕過法によって前記感光性導体ペースト中の固体部分と溶液部分を分離した後、従来よりよく知られている原子吸光法、ICP、ICP-MS等の方法により測定できる。

【0046】また、前記導体ペーストには有機溶剤が含まれており、前記モノオール化合物と前記有機溶剤との合計量のうち、前記モノオール化合物は10～92重量%を占めていることが望ましい。その割合が10重量%以下であると、ゲル化を十分に防止することが困難である。また、その割合が92重量%以上であると、導体ペーストの粘度が極端に低下し、ペーストの塗布性が劣化することがある。

【0047】なお、本発明の導体ペーストには、さらに必要に応じて、重合禁止剤等の保存安定剤、酸化防止剤、染料、顔料、消泡剤、界面活性剤等も、適宜、添加

できる。

【0048】次に、本発明の回路基板をさらに詳細に説明する。

【0049】本発明の回路基板においては、本発明の導体ペースト（特に感光性導体ペースト）をスクリーン印刷法、スピンコート法等の方法によって基板上に塗布し、これを乾燥後、露光・現像することにより、従来のスクリーン印刷法では得られない、例えば、幅やピッチが50 μ m以下の微細パターンを形成できる。なお、ここで乾燥とは、具体的には、40～100℃、10分～2時間の条件で行われるものである。

【0050】また、セラミックグリーンシートに本発明の導体ペーストによる導体パターンを微細かつ厚膜に形成し、しかる後、焼成等の熱処理を施すことによって、回路基板若しくは回路素子を製造することもできる。その方法としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の支持体上に本発明の導体ペーストによって微細パターンを形成した後、セラミックグリーンシート上に熱転写する方法でもよいし、直接セラミックグリーンシート上に本発明の導体ペーストを塗布後、フォトリソグラフィ法に基づいて微細パターンを形成する方法でもよい。

【0051】ここで、前記セラミックグリーンシートは、セラミック粉末と有機ビヒクルとを混合したスラリーをシート状に成形したもの等が挙げられる。また、さらにガラス粉末が混合してあってもよい。さらに、有機ビヒクルに感光性有機成分を混合した感光性グリーンシートを使用し、フォトリソグラフィ法によって微細なバイアホール等の構造を形成したものを用いてもよい。より具体的に言えば、 Al_2O_3 等の絶縁性セラミック粉末、 $BaTiO_3$ 等の誘電体セラミック粉末、ニッケル亜鉛フェライト、ニッケル亜鉛銅フェライト等のフェライト系粉末、 RuO_2 、 $Pb_2Ru_2O_7$ 、 $Bi_2Ru_2O_7$ 、 $Mn \cdot Co \cdot Ni$ の複合酸化物等の導電性セラミック粉末、PZT等の圧電体セラミック粉末等を有するセラミックグリーンシートであってもよい。

【0052】また、微細パターンが形成されたセラミックグリーンシートを複数枚積層し、同時焼成等の熱処理を施すことにより、多層回路基板若しくは多層回路素子を製造することもできる。或いは、本発明の導体ペーストを使って基板や支持体等に微細パターンを形成した後、機能性有機バインダを含む混合物を塗布して積層構造を形成し、焼成等の熱処理を施すことによって、多層回路基板若しくは多層回路素子を製造することもできる。機能性有機バインダを含む混合物としては、前記セラミック粉末と有機バインダを混合したものや銅、銀等の導電性金属粉末に有機バインダを混合したもの、また、さらにガラス粉末を混合したもの等が挙げられる。

【0053】なお、本発明の回路基板は、チップコンデンサ、チップLCフィルタ等の回路素子用基板や、VC

O (Voltage Controlled Oscillator) や PLL (Phase Locked Loop) 等のモジュール用基板であってよい。

【0054】特に、本発明による感光性導体ペーストを用いれば、フォトリソグラフィ法における現像処理を安定に実施できるので、バイアホールやパターン等の電子回路に必須な導体パターンを微細かつ厚膜に形成でき、高周波特性に優れた小型の回路基板若しくは回路素子を製造できる。したがって、チップインダクタ、チップ積層コンデンサ等の高周波チップ電子部品等の高密度化や信号の高速化に十分に対応できる。

【0055】

【実施例】以下、本発明を具体例に従い説明する。

【0056】例1

下記組成、配合量の各種成分を混合後、3本ロールミルによる混練を行い、感光性ペースト組成物とした。

【0057】＜有機バインダ＞

メタクリル酸／メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で25／75の共重合体（重量平均分子量＝50，000）：2.0g

＜無機粉末＞

SiO₂－PbO－B₂O₃系ガラス粉末（ホウ酸含有量17重量％、平均粒径3μm）：0.9g

＜導電性金属粉末＞

銅粉末（平均粒径3μm）：15.0g

＜反応性官能基含有モノマー＞

トリメチロールプロパントリアクリレート：1.0g

＜光重合開始剤＞

2－メチル－1－[4－（メチルチオ）フェニル]－2－モルフォリノプロパン－1－オン：0.4g

2，4－ジエチルチオキサントロン：0.1g

＜有機溶剤＞

エチルカルビトールアセテート：4.0g

＜モノオール化合物＞

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点189～190℃）：1.0g

＜紫外線吸収材＞

アゾ系赤色顔料：0.1g

次いで、上記組成の感光性導体ペーストをアルミナ絶縁性基板上にスピンコーターによって塗布し、これを100℃にて1時間乾燥して、20μm厚の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜を24時間放置した後、露光処理を行った。ここでは、ライン／スペース（L／S）＝20／20（μm）のパターンが描画されたマスクを通して、高圧水銀灯の光線を250mJ／cm²の露光量で照射した。その後、炭酸ナトリウム水溶液による現像処理を行うことにより、L／S＝20／20（μm）のパターンを得ることができた。そして、脱脂処理を施した後、900℃、N₂雰囲気中で焼成して、L／S＝

10／30（μm）の導体パターンを形成した。

【0058】ここで、上記組成の感光性導体ペーストについて、温度20℃下、空気中にて、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点でその保存状態を測定した。その結果、本例による感光性導体ペーストはいずれの時点においてもゲル化していなかった。すなわち、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点でも、絶縁性基板上にスピンコーターによる塗布を行い、かつ、フォトリソグラフィ法によるパターン形成を行うことが可能であった。

【0059】例2

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに2－オクチルアルコール（沸点178～179℃）を用いた以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0060】例3

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに乳酸ブチル（沸点185～187℃）を用いた以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0061】例4

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに3－メトキシ－3－メチルブタノール（沸点173～175℃）を用いた以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0062】例5

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに4－メチルシクロヘキサノール（沸点172～175℃）を用いた以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0063】例6

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに1－ヘプチルアルコール（沸点176℃）を用いた以外は、実施例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0064】以上、例2～6の感光性導体ペーストについて、例1と同様にして、L／S＝20／20（μm）のパターン形成を試みた。そして、例1～6の感光性導体ペーストによる塗膜について、現像処理時の安定性の評価を行った。その評価結果を下記表1に示す。なお、下記表1中の「○」は、未露光部が現像液に溶出してパターン形成を良好に行うことができたことを意味する。また、表1中の「△」は、未露光部が現像液に一部溶出しているものの、パターン形成が十分に行えなかったことを意味し、「×」は、未露光部が現像液に溶出せず、パターン形成ができなかったことを意味する。

【0065】

【表1】

例	モノオール化合物	沸点	結果
1	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	189-190℃	○
2	2-オクチルアルコール	178-179℃	○
3	乳酸7-チル	185-187℃	○
4	3-メトキシ-3-メチル-7-タノール	173-175℃	×
5	4-メチルシクロヘキサノール	172-175℃	×
6	1-ヘプタノール	176℃	△

【0066】すなわち、沸点が178℃以上のモノオール化合物を含んだ例1～3による感光性導体ペーストによれば、未露光部が現像液に容易に溶出して、形状性に優れた導体パターンを形成できたことが分かる。これに対して、例4～6のように、モノオール化合物の沸点が178℃未満の場合、未露光部が現像液に十分に溶出せず、形状性の良いパターン形成ができなかった。これは、感光性導体ペーストの塗布後、その乾燥処理時に塗膜からモノオール化合物が蒸発してしまい、ゲル化防止能が経時的に劣化してしまったことによるものと思われる。

【0067】例7

モノオール化合物を添加しない以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0068】例8

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル1.0gの代わりにリン酸0.1gを添加した以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

例	添加物	直後	1日後	3日後	1週間後	1ヶ月後
1	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	○	○	○	○	○
7	なし	○	×	×	×	×
8	リン酸	○	×	×	×	×
9	ベンゾトリアゾール	○	×	×	×	×
10	酢酸	○	×	×	×	×

【0073】表2から、例7～10のように、モノオール化合物を全く含まない感光性導体ペーストやモノオール化合物以外のゲル化防止剤を含む感光性導体ペーストは、その作製直後はゲル化を防止して良好な安定性を示していたが、経時的にゲル化が生じ始めてしまったことが分かる。

【0074】例11

下記組成、配合量の各種成分を混合後、3本ロールミルによる混練を行い、感光性導体ペーストとした。

【0075】＜有機バインダ＞

メタクリル酸/メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で25/75の共重合体（重量平均分子量=50,000）：2.0g

＜無機粉末＞

SiO₂-PbO-B₂O₃系ガラス粉末（ほう酸含有量17重量%、平均粒径3μm）：0.9g

＜導電性金属粉末＞

銀粉末（平均粒径3μm）：10.0g

＜反応性官能基含有モノマー＞

トリメチロールプロパントリアクリレート：1.0g

【0069】例9

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル1.0gの代わりにベンゾトリアゾール0.02gを添加した以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0070】例10

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル1.0gの代わりに酢酸1.0gを添加した以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0071】以上、例7～10の感光性導体ペーストの保存安定性を評価した。なお、感光性導体ペーストの保存は20℃下、空気中にて行った。その評価結果を、例1による感光性導体ペーストの評価結果と共に下記表2に示す。なお、表2中の「○」は、感光性導体ペーストがゲル化しておらず、塗布可能な状態であったことを意味する。また、「×」は、感光性導体ペーストがゲル化しており、塗布不可能な状態であったことを意味する。

【0072】

【表2】

＜光重合開始剤＞

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン：0.4g

2,4-ジエチルチオキサントン：0.1g

＜有機溶剤＞

エチルカルビトールアセテート：4.0g

＜モノオール化合物＞

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点189～190℃）：1.0g

＜紫外線吸収材＞

アゾ系赤色顔料：0.1g

次いで、上記組成の感光性導体ペーストをアルミナ絶縁性基板上にスピンコーターによって塗布し、これを100℃にて1時間乾燥して、20μm厚の感光性導体ペーストからなる塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜を24時間放置した後、露光処理を行った。ここでは、ライン/スペース(L/S)=20/20(μm)のパターンが描画されたマスクを通して、高圧水銀灯の光線を250mJ/cm²の露光量で照射した。引き続いて、炭酸ナトリウム水溶液による現像処理を行うことによ

り、 $L/S=20/20$ (μm) のパターンを得ることができた。その後、 850°C 、 Air 雰囲気中で焼成して、 $L/S=10/30$ (μm) の導体パターンを得た。

【0076】ここで、絶縁性基板に対する導体パターンの接着強度を測定したところ、室温で $2.0\text{ kg}/2\text{ mm}^2$ であった。また、上記組成の感光性導体ペーストを温度 20°C 下、空気中にて、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点で保存状態を測定した。その結果、本例による感光性導体ペーストはいずれの時点においてもゲル化していなかった。すなわち、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点でも、絶縁性基板上にスピンコーターによる塗布を行い、かつ、フォトリソグラフィ法によるパターン形成を行うことが可能であった。

【0077】例12

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに2-オクタールアルコール（沸点 $178\sim 179^\circ\text{C}$ ）を用いた以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0078】例13

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに乳酸ブチル（沸点 $185\sim 187^\circ\text{C}$ ）を用いた以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0079】例14

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに

3-メトキシ-3-メチルブタノール（沸点 $173\sim 175^\circ\text{C}$ ）を用いた以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0080】例15

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに4-メチルシクロヘキサノール（沸点 $172\sim 175^\circ\text{C}$ ）を用いた以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0081】例16

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに1-ヘプチルアルコール（沸点 176°C ）を用いた以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0082】以上、例12～16の感光性導体ペーストについて、例1と同様にして、 $L/S=20/20$ (μm) のパターン形成を試みた。そして、例11～16の感光性導体ペーストによる塗膜について、現像処理時の安定性の評価を行った。その評価結果を下記表3に示す。なお、表3中の「○」は、未露光部が現像液に溶出し、パターン形成を良好に行うことができたことを意味する。また、表3中の「△」は、未露光部が現像液に一部溶出しているものの、パターン形成が十分に行えなかったことを意味し、「×」は、未露光部が現像液に溶出せず、パターン形成ができなかったことを意味する。

【0083】

【表3】

例	モノオール化合物	沸点	結果
11	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	$189\sim 190^\circ\text{C}$	○
12	2-オクタールアルコール	$178\sim 179^\circ\text{C}$	○
13	乳酸ブチル	$185\sim 187^\circ\text{C}$	○
14	3-メトキシ-3-メチルブタノール	$173\sim 175^\circ\text{C}$	×
15	4-メチルシクロヘキサノール	$172\sim 175^\circ\text{C}$	×
16	1-ヘプチルアルコール	176°C	△

【0084】表3から、沸点 178°C 以上のモノオール化合物を含んだ例11～13による感光性導体ペーストによれば、未露光部が現像液に容易に溶出して、形状性の良好な導体パターンを形成できたことが分かる。これに対して、例14～16のように、モノオール化合物の沸点が 178°C 未満の場合、感光性導体ペーストの塗布後、その乾燥処理時にモノオール化合物が蒸発してしまい、ゲル化防止能が経時的に劣化してしまったことが分かる。

【0085】例17

ジプロピレングリコールモノメチルエーテルを含有しない以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0086】例18

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 1.0 g の代わりにリン酸 0.1 g を添加した以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0087】例19

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 1.0 g の代わりにベンゾトリアゾール 0.02 g を添加した以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0088】例20

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 1.0 g の代わりに酢酸 1.0 g を添加した以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0089】以上、比較例17～20の感光性導体ペーストの保存安定性を評価した。なお、感光性導体ペーストの保管は 20°C 下、空気中にて行った。その評価結果を、例11による感光性導体ペーストの評価結果と共に下記表4に示す。なお、表4中の「○」は、感光性導体ペーストはゲル化しておらず、塗布可能な状態であったことを意味する。また、「×」は、感光性導体ペーストはゲル化しており、塗布不可能な状態であったことを意味する。

【0090】

【表4】

例	添加物	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	1ヶ月 後
11	ジブチレングリコールモノメタクリレート	○	○	○	○	○
17	なし	○	×	×	×	×
18	リソ酸	○	×	×	×	×
19	ヘキサトリアソール	○	×	×	×	×
20	酢酸	○	×	×	×	×

【0091】表4から、例17～20のようにモノオール化合物を全く含まない感光性導体ペーストやモノオール化合物以外のゲル化防止剤を含む感光性導体ペーストは、その作製直後はゲル化を防止して良好な安定性を示していたが、経時的にゲル化が生じ始めてしまうことが分かる。

【0092】以上、沸点178℃以上のモノオール化合物を含有した感光性導体ペーストによれば、塗布前のペースト状態、乾燥・塗布後の塗膜状態のいずれにおいても、そのゲル化を十分に抑制して、保存安定性を向上できると共に、フォトリソグラフィ法における現像処理を安定して実施できるため、極めて微細でかつ厚膜な導体パターンを有する回路基板若しくは回路素子等を製造できる。

【0093】例21.

ガラス粉末を混合しなかった以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。これを用いて、例11と同様の方法で、アルミナ絶縁性基板上に $L/S=10/30$ (μm)の導体パターンを形成した。絶縁性基板に対する導体パターンの接着強度を測定したところ、室温で $0.1\text{kg}/2\mu\text{m}^2$ であった。

【0094】例22.

紫外線吸収剤を混合しなかった以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。これを用いて、例1と同様の方法にして、アルミナ絶縁性基板上に $L/S=20/20$ (μm)のパターン形成を試みた。その結果、スペースにも感光されて現像液に不溶な部分ができ、例1と同じように $L/S=20/20$ (μm)のパターンを形成することができなかった。

【0095】例23.

銅粉末の量を9.9gにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。なお、本例による感光性導体ペースト中の焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率(Vol%)は30%であった。

【0096】例24.

銅粉末の量を調節して、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率を29%にした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0097】例25.

銅粉末の量を調節して、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率を28%にした以外は、実施例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0098】以上、例23～25の感光性導体ペーストについて、例1と同様にして、アルミナ絶縁性基板上に

$L/S=10/30$ (μm)の導体パターン形成を試みた。なお、例1の感光性導体ペースト中、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率は34%であった。そして、例1、23～25の感光性導体ペーストによる導体パターンについて、焼成時の断線発生の評価を行った。その評価結果を下記表5に示す。なお、下記表5中の「○」は、焼成時に断線がまったくなく良好に導体パターン形成を行うことができたことを意味する。また、表5中の「△」は、焼成時にライン1cmあたり1～5つの断線が発生したことを意味し、「×」は、焼成時にライン1cmあたり5つ以上の断線が発生して導体パターン形成が困難であったことを意味する。

【0099】

【表5】

例	Vol%	結果
1	34%	○
23	30%	○
24	29%	△
25	28%	×

【0100】表5から、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率が30%以上の例1、23による感光性導体ペーストによれば、焼成時に断線がまったくなく良好に導体パターンを形成できたことが分かる。これに対して、例24、25のように、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率が30%未満の場合、焼成時に断線が発生して導体パターンの加工形状が劣化する傾向にあったことが分かる。

【0101】例26.

銅粉末の量を調節して、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率を89%にした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0102】例27.

銅粉末の量を調節して、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率を90%にした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0103】例28.

銅粉末の量を調節して、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率を91%にした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0104】以上、例26～28の感光性導体ペーストについて、例1と同様にして、アルミナ絶縁性基板上に $L/S=20/20$ (μm)のパターン形成を試みた。そして、例26～28の感光性導体ペーストによる塗膜について現像性の評価を行った。その評価結果を下記表

6に示す。なお、表6中の「○」は、現像時に塗膜の破壊がなく、良好にパターン形成を行うことができたことを意味する。また、表6中の「△」は、現像時に一部で塗膜の破壊が発生して良好なパターンが形成できなかったことを意味し、「×」は、現像時に全体的に塗膜が破壊されてしまったことを意味する。

【0105】

【表6】

例	Vol%	結果
26	89%	○
27	90%	△
28	91%	×

【0106】表6から、焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率（Vol%）が90%未満の例26による感光性導体ペーストによれば、現像時に塗膜の破壊が全く無く極めて良好にパターンを形成できたことが分かる。これに対して、例27、28のように、感光性導体ペーストの焼成後に残存する無機粉末及び導電性粉末の体積分率が90%以上の場合、現像時に塗膜の破壊が発生して良好なパターン形成が困難であったことが分かる。

【0107】例29

銅粉末の平均粒径を0.2 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0108】例30

銅粉末の平均粒径を0.1 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0109】例31

銅粉末の平均粒径を0.07 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0110】例32

銅粉末の平均粒径を0.04 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0111】以上、例29～32の感光性導体ペーストについて、例1と同様にして、アルミナ絶縁性基板上にL/S=20/20（ μ m）のパターン形成を試みた。そして、例29～32の感光性導体ペーストによる塗膜について、その露光に必要な光量（必要露光量）を測定した。その測定結果を下記表7に示す。

【0112】

【表7】

例	平均粒径	必要露光量
29	0.2 μ m	400mJ/cm ²
30	0.1 μ m	450mJ/cm ²
31	0.07 μ m	2500mJ/cm ²
32	0.04 μ m	>5000mJ/cm ²

【0113】表7から、銅粉末の平均粒径が0.1 μ m以上の例29、30による感光性導体ペーストによれば、必要露光量が500mJ/cm²以下であって、効率よくパターン形成を行うことができたことが分かる。

これに対して、例31、32のように、銅粉末の平均粒径が0.1 μ m未満の場合、必要露光量が増大する傾向にあることが分かる。

【0114】例33

銅粉末の平均粒径を9 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0115】例34

銅粉末の平均粒径を10 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0116】例35

銅粉末の平均粒径を11 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0117】以上、例33～35の感光性導体ペーストについて、例1と同様にして、アルミナ絶縁性基板上にL/S=20/20（ μ m）のパターン形成を試みた。そして、例33～35の感光性導体ペーストによる塗膜について現像性の評価を行った。その評価結果を下記表8に示す。なお、下記表8中の「○」は、現像時に疎粒によるライン間のつながりが無く、良好にパターン形成を行うことができたことを意味する。また、表8中の「△」は、現像時に一部で疎粒によるライン間のつながりが発生してしまったことを意味し、「×」は、現像時に全体的に疎粒によるライン間のつながりができてしまったことを意味する。

【0118】

【表8】

例	平均粒径	結果
33	9 μ m	○
34	10 μ m	△
35	11 μ m	×

【0119】表8から、銅粉末の平均粒径が9 μ m未満の例33による感光性導体ペーストによれば、現像時に疎粒によるライン間のつながりが全く無く良好にパターン形成を行うことができたことが分かる。これに対して、例34、35のように、銅粉末の平均粒径が10 μ m以上の場合、現像時に疎粒によるライン間のつながりが発生する傾向があったことが分かる。

【0120】例36

ガラス粉末の平均粒径を0.2 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0121】例37

ガラス粉末の平均粒径を0.1 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0122】例38

ガラス粉末の平均粒径を0.07 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0123】例39

ガラス粉末の平均粒径を0.04 μ mにした以外は例1と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0124】以上、例36～39の感光性導体ペースト

について、例11と同様にして、アルミナ絶縁性基板上に $L/S=20/20$ (μm) のパターン形成を試みた。そして、例36～39の感光性導体ペーストによる塗膜について必要露光量の測定を行った。その測定結果を下記表9に示す。

【0125】

【表9】

例	平均粒径	必要露光量
36	$0.2 \mu\text{m}$	$400\text{mJ}/\text{cm}^2$
37	$0.1 \mu\text{m}$	$450\text{mJ}/\text{cm}^2$
38	$0.07 \mu\text{m}$	$2500\text{mJ}/\text{cm}^2$
39	$0.04 \mu\text{m}$	$>5000\text{mJ}/\text{cm}^2$

【0126】表9から、ガラス粉末の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上の例36、37による感光性導体ペーストによれば、必要露光量が $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であり、極めて効率よく良好にパターン形成を行うことができたことが分かる。これに対して、例38、39のように、ガラス粉末の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合、必要露光量が増大する傾向にあったことが分かる。

【0127】例40

ガラス粉末の平均粒径を $9 \mu\text{m}$ にした以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0128】例41

ガラス粉末の平均粒径を $10 \mu\text{m}$ にした以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0129】例42

ガラス粉末の平均粒径を $11 \mu\text{m}$ にした以外は例11と同様にして感光性導体ペーストを作製した。

【0130】以上、例40～42の感光性導体ペーストについて、例11と同様にして、アルミナ絶縁性基板上に $L/S=20/20$ (μm) のパターン形成を試みた。そして、例40～42の感光性導体ペーストによる塗膜について現像性の評価を行った。その評価結果を下記表10に示す。なお、下記表10中の「○」は、現像時に疎粒によるライン間のつながりがなく、良好にパターン形成を行うことができたことを意味する。また、表10中の「△」は、現像時に一部で疎粒によるライン間のつながりが発生したことを意味し、「×」は、現像時に全体的に疎粒によるライン間のつながりができなかったことを意味する。

【0131】

【表10】

例	平均粒径	結果
40	$9 \mu\text{m}$	○
41	$10 \mu\text{m}$	△
42	$11 \mu\text{m}$	×

【0132】表10から、ガラス粉末の平均粒径が $9 \mu\text{m}$ 未満の例40の感光性導体ペーストによれば、現像時に疎粒によるライン間のつながりが全く無く良好にパターン形成を行うことができたことが分かる。これに対し

て、例41、42のように、ガラス粉末の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上の場合、現像時に疎粒によるライン間のつながりが発生してしまったことが分かる。

【0133】なお、例23、26、29、30、33、36、37及び40の感光性導体ペーストについて、温度 20°C 下、空気中にて、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点で保存状態を測定した。その結果、各感光性導体ペーストはいずれの時点においてもゲル化していなかった。すなわち、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点でも、絶縁性基板上にスピンコーターによる塗布を行い、かつ、フォトリソグラフィ法によるパターン形成を行うことが可能であった。

【0134】例43

ホウ珪酸系ガラス粉末37.3g、アルミナ粉末24.9g、メタクリル酸/メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で25/75の共重合体(重量平均分子量=50,000)6.2g、エタノール3.1g、及び、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル0.5gを混合して得られたスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、 100°C 下、1時間乾燥させてシート厚み $30 \mu\text{m}$ のセラミックグリーンシートを得た。

【0135】次いで、例11の感光性導体ペーストを用い、例11と同様の方法で、 $L/S=20/20$ (μm) のパターンを、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に形成した。次いで、このPETフィルムを上記セラミックグリーンシートと重ね合わせ、 10MPa 、 60°C の条件下で1分間熱プレスを行った後、PETフィルムを剥離することによって、パターンをグリーンシート上へ熱転写した。そして、これを 900°C 下、空気中で焼成し、 $L/S=10/30$ (μm) の導体パターンが形成されたアルミナ基板を得ることができた。

【0136】例44

例43と同様の方法でパターン形成されたセラミックグリーンシートを5枚作成した。次いで、これらのセラミックグリーンシートを重ね合わせ、 200MPa 、 60°C の条件下で1分間熱プレスを行った。そして、これを 900°C 下、空気中で焼成し、 $L/S=10/30$ (μm) の導体パターンを内蔵した多層アルミナ基板を得ることができた。

【0137】例45

例43と同様にして作製したパターン形成されたPETフィルムに、おなじく例43と同様のスラリーをドクターブレード法によって塗布した。これを 50°C 下、1時間乾燥した後、 10MPa 、 60°C の条件下で1分間熱プレスを行って、PETフィルムを剥離した。そして、これを 900°C 下、空気中で焼成して、 $L/S=10/30$ (μm) の導体パターンが形成された多層アルミナ

基板を得ることができた。

【0138】例46.

メタクリル酸／メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で25／75の共重合体（重量平均分子量＝50,000）10.0g、ホウ珪酸系ガラス粉末10.0g、銅粉末（平均粒径3 μ m）：15.0g、及び、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル0.5gを混合後、3本ロールミルによる混練を行い、導体ペーストを作製した。

【0139】次いで、上記組成の導体ペーストを用いてアルミナ絶縁性基板上にスクリーン印刷法によってパターンを形成し、これを100℃にて1時間乾燥して、L／S＝100／100（ μ m）のパターンを形成した。次いで、このアルミナ絶縁性基板を24時間放置した後、900℃、N₂雰囲気中で焼成して、L／S＝80／120（ μ m）の導体パターンを形成した。

【0140】なお、本例による導体ペーストを、温度20℃、空気中にて、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点で保存状態を測定した。その結果、本例による導体ペーストはいずれの時点においてもゲル化していなかった。すなわち、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点で、基板上にスクリーン印刷による塗膜形成を行うことが可能であった。

【0141】

【発明の効果】本発明の導体ペーストによれば、酸性官能基を有する有機バインダ、ガラス及び／又はセラミックからなる無機粉末、並びに、導電性金属粉末を混合してなる導体ペースト中に沸点178℃以上のモノオール化合物を含有しているため、塗布前のペースト状態、塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれにおいてもゲル化の発生を十分に抑制することができ、また、基板との密着力が高く、微細かつ厚膜の導体パターンを形成できる。

【0142】特に、本発明の導体ペーストにさらに感光性有機成分を含有してなる感光性導体ペーストによれば、塗布前のペースト状態、塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれにおいてもゲル化の発生を十分に抑制できると共に、フォトリソグラフィ法における現像処理を安定して実施し、極めて微細かつ厚膜の導体パターンを高精度に形成できる。

【0143】また、本発明の回路基板によれば、絶縁性基板上に本発明の導体ペーストによる所望のパターンを形成し、これを焼成してなる導体パターンを有しているため、基板との密着力が高く、微細かつ厚膜の導体パターンを形成でき、ひいては、高密度配線化、高速信号化を達成した回路基板を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05K 3/12
3/46

識別記号

610

F I

H05K 3/12
3/46

(参考)

610G 5G301
S

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA14 AB15 AC01 AD01
BA03 BC31 BC51 BE07 CA01
CB13 CB14 CB43 CC03 CC08
CC09 CC20 FA03 FA17 FA29
4E351 BB01 BB31 CC12 CC17 CC22
DD04 DD05 DD06 DD10 DD17
DD19 DD20 DD31 DD37 DD38
DD41 DD45 DD47 DD52 EE02
EE11 EE13 EE24 GG02 GG16
4J038 CG031 CG141 EA011 GA06
HA066 HA486 KA06 KA20
NA18 NA20
5E343 AA23 BB23 BB24 BB25 BB28
BB39 BB40 BB44 BB48 BB49
BB72 BB74 BB80 DD01 EE42
EE52 GG02 GG08
5E346 CC17 CC18 CC31 CC32 CC34
CC35 CC36 CC37 CC38 CC39
DD31 DD34 EE24 GG06
5G301 DA02 DA03 DA04 DA05 DA06
DA09 DA10 DA11 DA12 DA14
DA32 DA34 DA35 DA36 DA38
DA42 DD01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-276945

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
C09D 5/24
G03F 7/004
H05K 1/09
H05K 3/12
H05K 3/46

(21)Application number : 11-081542

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1999

(72)Inventor : KUBOTA MASAHIRO

INAMI MICHIAKI

WATANABE SHIZUHARU

(54) CONDUCTOR PASTE AND CIRCUIT BOARD USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductor paste capable of forming a fine and thick film conductor pattern having high adhesion to a circuit board, and having excellent preservative stability by suppressing gelation.

SOLUTION: This conductor paste is made by mixing an organic binder having an acid functional group, inorganic powder comprising glass and/or ceramic and conductive metal powder, and at least either one of the inorganic powder or the conductive metal powder contains polyvalent metal. The conductor paste contains monoal compound with a boiling point of not less than 78°C.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Inorganic powder which consists of an organic binder, glass, and/or ceramics which have an acidic functional group, And conductive paste which mixes conductive metal powder, is conductive paste in which said either one of said inorganic powder or conductive metal powder contains polyvalent metal at least, and is characterized by containing a mono- ol compound of not less than 178 ** of boiling points in said conductive paste.

[Claim 2]The conductive paste according to claim 1, wherein said conductive metal powder is at least one sort chosen from a group which consists of gold, silver, copper, platinum, aluminum, palladium, nickel, molybdenum, and tungsten.

[Claim 3]The conductive paste according to claim 1 or 2, wherein volume fractions of said inorganic powder of said conductive paste and said conductive metal powder are not less than 30% and less than 90%.

[Claim 4]The conductive paste according to claim 1, wherein a photosensitive organic component is further contained in said conductive paste.

[Claim 5]The conductive paste according to claim 4, wherein mean particle diameter of said conductive metal powder is 0.1 micrometers or more and less than 10 micrometers.

[Claim 6]The conductive paste according to claim 4, wherein mean particle diameter of said inorganic powder is 0.1 micrometers or more and less than 10 micrometers.

[Claim 7]The conductive paste according to claim 4, wherein an ultraviolet ray absorbent is further contained in said conductive paste.

[Claim 8]The conductive paste according to claim 1 or 4, wherein said organic binder is an acrylic copolymer which has a carboxyl group in a side chain.

[Claim 9]The conductive paste according to claim 1 or 4 characterized by said mono- ol compound containing in more than a double mol to ion of said polyvalent metal eluted into a solution portion of said conductive paste.

[Claim 10]The conductive paste according to claim 1 or 4 which an organic solvent is further contained in said conductive paste, and is characterized by said mono- ol compound occupying ten to 92% of the weight among the total quantities of said mono- ol compound and said organic solvent.

[Claim 11]The circuit board which uses the conductive paste according to any one of claims 1 to 10, forms a desired pattern on a substrate, calcinates this and is characterized by things.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the conductive paste used when forming a desired conductive pattern on a substrate, and the circuit board using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, it is called for strongly that the high frequency electronic component used for mobile communications equipment, a satellite broadcasting receiver machine, a computer, etc. is small and highly efficient. The correspondence to the densification and improvement in the speed of a signal is demanded also about the circuit pattern of a high frequency electronic component, and in order to attain the densification and improvement in the speed of a signal, the minuteness making of a circuit pattern and thick-film-izing are required.

[0003]Conventionally, circuit pattern formation of a high frequency electronic component, After forming a circuit pattern on an insulating substrate using the conductive paste which mixed the organic vehicle which consists of the conductive metal powder and the organic binder which consist of polyvalent metal, such as iron and copper, or an organic solvent and drying this subsequently, the technique of calcinating has been used. As for circuit pattern formation, having been based on screen printing was common here, and about 50 micrometers of the wiring width of the circuit pattern formed by this method and the pitch between wiring were a limit.

[0004]On the other hand, the formation method of the detailed thick film wiring by the photolithography method which used photosensitive conductive paste is proposed by JP,5-287221,A and JP,8-227153,A. The acrylic copolymer in which this technique has a carboxyl group and an ethylene nature unsaturation group in conductive metal powder and a side chain, The photosensitive conductive paste which consists of a photoactive compound, a

photopolymerization initiator, etc. is applied on an insulating substrate, and it patterns after drying this based on photolithography method.

[0005]On the other hand, the formation method of the detailed thick film wiring by the photolithography method using the photosensitive conductive paste containing glass powder is proposed by JP,6-224538,A and JP,8-335757,A. This technique makes glass powder contain in photosensitive conductive paste, and improves the adhesive property of a conductive pattern and a ceramic substrate.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the photolithography method using recent-years and photosensitivity conductive paste, The acidic functional group with the character which it is desired for the development by water or an alkaline aqueous solution to be possible, therefore separates protons, such as a carboxyl group, from consideration of environment is introduced into the organic binder.

[0007]However, when such an organic binder is used, the ion of the polyvalent metal eluted in the solution and the anion of the organic binder generated after proton isolation react, the three-dimensional network by ion bridge construction is formed, and gelling arises. If photosensitive conductive paste gels, spreading becoming difficult and its use -- development will become unstable even if it is able to apply -- will become difficult.

[0008]As a method of preventing gelling, for example by JP,9-218509,A, the Lynn content compounds, such as phosphoric acid, In JP,9-218508,A, the photosensitive conductive paste which contained the organic compound which has carboxyl groups, such as acetic acid, for a compound with azole structures, such as benzotriazol, by JP,9-222723,A as a gelling depressant, respectively is indicated. However, even if these methods only lengthened time until photosensitive conductive paste gels a little and it contained these gelling depressants, use of photosensitive conductive paste was substantially difficult.

[0009]In JP,10-171107,A, it is supposed as an organic solvent that gelling can be prevented by using 3-methyl-3-methoxybutanol. However, since the boiling point of 3-methyl-3-methoxybutanol is as low as 174 **, when drying the photosensitive conductive paste after spreading, an organic solvent ingredient evaporates thoroughly, and the use of the prevention from gelling of it is lost. As a result, a phenomenon which resembled gelling also in the paste of dryness, i.e., the phenomenon in which the three-dimensional network by ion bridge construction is formed, and a substantial molecular weight becomes high, may happen, and the problem of ** that an unexposed part stops eluting to a developing solution may arise.

[0010]This invention solves the problem mentioned above. The purpose is to provide the conductive paste which could form the conductive pattern of the thick film, controlled gelling further, and was excellent in preservation stability and the circuit board using it. [adhesion power with a substrate is high, and detailed and]

[0011]

[Means for Solving the Problem]In a system that an anion of an organic binder and ion of polyvalent metal which have an acidic functional group in a solution are eluted as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention person may solve an aforementioned problem. By making a mono-ol compound of not less than 178 °C of boiling points contain, it found out that gelling could be prevented effectively.

[0012]Namely, inorganic powder in which this invention consists of an organic binder, glass, and/or ceramics which have an acidic functional group, And conductive metal powder is mixed, it is conductive paste in which said either one of said inorganic powder or conductive metal powder contains polyvalent metal at least, and conductive paste containing a mono-ol compound of not less than 178 °C of boiling points in said conductive paste is started.

[0013]In conductive paste of this invention, said conductive metal powder is characterized by being at least one sort chosen from a group which consists of gold, silver, copper, platinum, aluminum, palladium, nickel, molybdenum, and tungsten.

[0014]In conductive paste of this invention, a volume fraction of said inorganic powder of said conductive paste and said conductive metal powder is characterized by being not less than 30% and less than 90%.

[0015]In conductive paste of this invention, a photosensitive organic component is further contained in said conductive paste.

[0016]In conductive paste of this invention, mean particle diameter of said conductive metal powder is characterized by being 0.1 micrometers or more and less than 10 micrometers.

[0017]In conductive paste of this invention, mean particle diameter of said inorganic powder is characterized by being 0.1 micrometers or more and less than 10 micrometers.

[0018]In conductive paste of this invention, an ultraviolet ray absorbent is further contained in said conductive paste.

[0019]In conductive paste of this invention, said organic binder is characterized by being an acrylic copolymer which has a carboxyl group in a side chain.

[0020]In more than a double mol, in conductive paste of this invention, said mono-ol compound contains to ion of said polyvalent metal eluted into a solution portion of said conductive paste.

[0021]In conductive paste of this invention, an organic solvent is further contained in said conductive paste, and said mono-ol compound occupies ten to 92% of the weight among the total quantities of said mono-ol compound and said organic solvent.

[0022]This invention forms a desired pattern on a substrate using conductive paste of this invention mentioned above, and provides the circuit board which calcinates this and is characterized by things.

[0023] Since a mono-ol compound of not less than 178 ** of boiling points is contained in conductive paste mentioned above according to conductive paste of this invention, Also in any of a paste state before spreading, and a paint film state after spreading / desiccation, generating of gelling can fully be controlled, and adhesion power with a substrate is high and can form a conductive pattern of detailed and a thick film.

[0024] Since it has a conductive pattern which forms a pattern of a request by conductive paste of this invention on an insulating substrate, and calcinates this according to the circuit board of this invention, Adhesion power with a substrate can be high, and it can be detailed, and the circuit board which could form a conductive pattern of a thick film and attained wiring-density-izing and high speed signal-ization by extension can be obtained.

[0025] This hydroxyl (-OH) in a mono-ol compound, Compared with an acidic functional group (especially carboxyl group) of an organic binder, associative strength with polyvalent metal ion is conspicuous, and polyvalent metal ion and a mono-ol compound which were strong, therefore were eluted into a solution portion of conductive paste react previously, It is because ion bridge construction with an anion of an organic binder and polyvalent metal ion and its three-dimensional network formation are barred. Since a mono-ol compound has only one hydroxyl, even if a mono-ol compound and polyvalent metal ion react, it does not form a three-dimensional network by ion bridge construction. Since said mono-ol compound is [the boiling point] not less than 178 **, also after performing a drying process after the spreading, in a coat, a mono-ol compound remains intentionally and fully demonstrates the gelling prevention ability.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the conductive paste of this invention is explained still in detail.

[0027] In the conductive paste of this invention, as a mono-ol compound of not less than 178 ** of boiling points, 1-octyl alcohol, 2-octyl alcohol, nonyl alcohol, Decyl alcohol, 1-methyl cyclohexanol, trimethyl cyclohexanol, Ethylene glycol mono- acetate, diethylene-glycol monobutyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol monohexyl ether, Diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, Diethylene-glycol monovinyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, Dipropylene glycol monoethyl ether, dipropyleneglycol monobutyl ether, Ethylene glycol isoamyl ether, ethylene glycol phenyl ether, Ethylene glycol benzyl ether, a trimethyl hexanol, tetrahydrofurfuryl alcohol, Cresol, butyl lactate, benzyl alcohol, hydroxyethyl acrylate, phenethyl alcohol, mercaptobutanol, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl piperazine, cyclohexanone oxime, Hydroxy methoxy allylbenzene, hydroxy methoxy benzaldehyde, A hydroxymethylpiperazine, hydroxypropionitrile, hydroxyacetophenone, Hydroxybenzaldehyde, a hydroxyacetophenone, hydroxybenzimidazole, Phenylphenol, hydroxybenzoic acid, hydroxybenzophenone, Benzoin,

Timor, hydroxy methoxybenzoic acid, hydroxymethylbenzoic acid, A hydroxymethylpyrone, hydroxynaphthoic acid, a hydroxynaphthoquinone, Hydroxy norbornene dicarboxyimide, hydroxyphenyl acetic acid, Hydroxy phenylglycine, a hydroxyphthalimide, hydroxy pivalate neopentyl glycol ester, hydroxypropiophenone, hydroxystearic acid, hydroxy amber acid imide, hydroxytoluic acid, etc. are mentioned.

[0028]In the conductive paste of this invention, it is said inorganic powder in glass powder and/or the end of ceramic powder. As glass powder, glass powder with publicly known Howe silicic acid system glass powder etc. can be used, and the publicly known ceramic powder end of a glass-ceramics system, a glass multicomputer system, and non-textile glass yarn can be used as the end of ceramic powder.

[0029]Said especially glass powder A SiO_2 -PbO system, a SiO_2 -ZnO system, A SiO_2 - Bi_2O_3 system, a SiO_2 - K_2O system, A SiO_2 - Na_2O system, a SiO_2 -PbO- B_2O_3 system, A SiO_2 -ZnO- B_2O_3 system, a SiO_2 - Bi_2O_3 - B_2O_3 system, A polyvalent metal oxide with valences more than divalent, such as a SiO_2 - K_2O - B_2O_3 system and a SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 system, may be included.

It may be in the end of ceramic powder containing a polyvalent metal compound with the valence more than divalent said end of ceramic powder. For example, the oxide of at least one sort of polyvalent metal chosen from the group which consists of aluminum, Ba, Ti, Sr, Pb, Zr, Mn, Co, nickel, Fe, Y, Nb, La, and Ru, boride, a nitride, a silicide, etc. are mentioned.

[0030]In the conductive paste of this invention, said conductive metal powder may be at least one sort chosen from the group which consists of gold, silver, copper, platinum, aluminum, palladium, nickel, molybdenum, and tungsten. Copper, aluminum, palladium, nickel which are polyvalent metal especially, When using molybdenum, tungsten, or those mixtures, ion bridge construction with the ion by this polyvalent metal and the anion of the organic binder which has an acidic functional group, and formation of a three-dimensional network can be controlled effectively.

[0031]Namely, when the conductive paste of this invention is polyvalent metal in which the metal powder which constitutes conductive metal powder has a valence more than divalent, when the metallic compounds (metallic oxide) which constitute said inorganic powder which consists of glass and/or ceramics are compounds containing the polyvalent metal which has a valence more than divalent, When it is these both, ion bridge construction with the ion of the polyvalent metal eluted in a solution and the anion of the organic binder which has acidic functional groups, such as a carboxyl group, and formation of a three-dimensional network are controlled, and the gelling is controlled effectively.

[0032]Since the volume fraction of said inorganic powder in the conductive paste of this invention and said conductive metal powder can improve the degree of sintering of conductive paste, etc., it is desirable that it is 30 to 90%. When a volume fraction is less than 30%, a

volumetric shrinkage becomes intense at the time of calcination, for example, a pattern is formed, an open circuit may occur. On the other hand, when a volume fraction is not less than 90%, the intensity of the formed structure itself may become very weak, and a structure may break at the time of calcination. The volume fraction of said inorganic powder as used in this invention means the volume fraction of the inorganic powder which remains after the calcination to conductive paste.

[0033]It is desirable to contain the photosensitive organic component in the conductive paste of this invention. That is, photosensitive conductive paste can be constituted by making a photosensitive organic component contain in conductive paste.

[0034]Namely, the photosensitive conductive paste by this invention, Since the mono-ol compound of not less than 178 °C of boiling points is included, also in any of the paste state before spreading, and the paint film state after spreading / desiccation, gelling is fully controlled and the stability improves, and. The development in photolithography method is carried out stably, it can be detailed and the conductive pattern of a thick film can be formed with sufficient adhesion with a substrate.

[0035]The monomer and oligomer which said photosensitive organic component is publicly known photopolymerization nature or an optical denaturation compound from the former, for example, have reactive functional groups, such as (1) unsaturation group, What is called diazo resin, such as a mixture of optical radical generators, such as an aromatic carbonyl compound, and a condensation product of (2) aromatic screw azide and formaldehyde, (3) Addition condensation nature compounds, such as an epoxy compound, the mixture of photo-oxide generating agents, such as diaryliodonium salt, (4) naphthoquinonediazide system compound, etc. are mentioned. Among these, especially a desirable thing is a mixture of the monomer and oligomer which have reactive functional groups, such as an unsaturation group, and optical radical generators, such as an aromatic carbonyl compound.

[0036]As said reactive functional group content monomer oligomer, and, [hexandiol doria] [tripropylene glycol doria] Trimethylolpropane triacrylate, stearylacrylate, Tetrahydrofurfuryl acrylate, laurylacrylate, 2-phenoxy ethyl acrylate, Isodecyl acrylate, isooctyl acrylate, tridecyl acrylate, Caprolactone acrylate, ethoxylation nonyl phenol acrylate, 1, 3-butanediol diacrylate, 1, 4-butanediol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, ethoxylation bisphenol A diacrylate, propoxy-ized neopentyl glycol diacrylate -- and, [tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate doria] ethoxylation trimethylolpropane triacrylate and pentaerythritol -- doria -- KURIRETO, propoxy-ized trimethylolpropane triacrylate, and propoxy-izing -- glyceryl -- doria -- KURIRETO and pentaerythritol tetraacrylate. Ditrimehylolpropanetetraacrylate, dipentaerythritol hydroxy pentaacrylate, Ethoxylation pentaerythritol tetraacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, isodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, Triethylene glycol

dimethacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol dimethacrylate, 1, 4-butanediol dimethacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, ethoxylation bisphenol A dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, etc. are mentioned.

[0037]As said optical radical generator, benzyl, benzoin ethyl ether, Benzoin isobutyl ether, benzoin iso-propyl ether, Benzophenone, benzoylbenzoic acid, methyl o-benzoylbenzoate, 4-benzoyl-4'-methyldiphenyl sulfide, benzyl dimethyl ketal, 2-n-butoxy-4-dimethylamino benzoate, 2-chloro thioxan ton, 2, 4-diethylthio xanthone, 2, 4-diisopropyl thioxan ton, An isopropyl thioxan ton, 2-dimethylaminoethyl benzoate, p-dimethylamino ethyl benzoate, p-dimethylamino isoamyl benzoate, 3, 3'-dimethyl- 4-methoxybenzophenone, 2, 4-dimethyl thioxan ton, 1-(4-dodecylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, The 2 and 2-dimethoxy- 1, 2-diphenylethan 1-one, hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, 1--2-[[phenyl / 4 -(2-hydroxyethoxy)- /]] hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one, Methylbenzoyl formate, the 1-phenyl- 1, 2-propanedione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-1-butanone, Bis(2, 6-dimethoxybenzoyl)-2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide, bis(2, 4, 6-trimethyl benzoyl)phenyl phosphine oxide, etc. are mentioned.

[0038]In the photosensitive conductive paste by this invention, since the mean particle diameter (D50) of said conductive metal powder can stop light volume required for exposure to the minimum and can perform a development good, it is desirable that they are 0.1 micrometers or more and less than 10 micrometers. The mean particle diameter of said conductive metal powder is in the tendency for exposure sensitivity to fall and for the required amount of exposing light to increase in less than 0.1 micrometer, and when another side and mean particle diameter are not less than 10 micrometers, the fall of the resolution by a sparse grain may arise at the time of development. It is desirable for the mean particle diameter (D50) of said inorganic powder to be also 0.1 micrometers or more and less than 10 micrometers for the same reason.

[0039]In the photosensitive conductive paste constituent by this invention, it is desirable to contain the ultraviolet ray absorbent further in photosensitive conductive paste. By including an ultraviolet ray absorbent, while the absorptivity of exposure light can be improved, the exposure failure by light scattering can be stopped to the minimum. As an ultraviolet ray absorbent, an azo red pigment, amine system red dye, etc. are mentioned.

[0040]As for said organic binder, in the conductive paste of this invention, it is desirable that it is an acrylic copolymer which has a carboxyl group in a side chain. Such an organic binder is useful also as a photosensitive organic binder, and can perform a development easily with the developing solution of an alkali system or a drainage system.

[0041]When said organic binder is an acrylic copolymer which has a carboxyl group in a side

chain, the anion by this copolymer and the polyvalent metal ion eluted in a solution carry out ion bridge construction, and a three-dimensional network is especially easy to be formed. Therefore, the ion bridge construction and formation of a three-dimensional network can be controlled very effectively by adding said mono-ol compound in such a system.

[0042] Said organic binder which contains in a side chain the acrylic copolymer which has a carboxyl group can be manufactured by carrying out copolymerization of unsaturated carboxylic acid and the ethylene nature unsaturated compound, for example. As unsaturated carboxylic acid, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, vinylacetic acid, these anhydrides, etc. are mentioned. On the other hand, as an ethylene nature unsaturated compound, fumarate ester, such as methacrylic acid ester, such as acrylic ester, such as methyl acrylate and ethyl acrylate, methyl methacrylate, and ethyl methacrylate, and fumaric acid monoethyl, etc. are mentioned. What introduced the unsaturated bond of the following gestalten may be used for said acrylic copolymer.

[0043] (1) What added the acrylic system monomer which this and a reaction are possible to the carboxyl group of the side chain of said acrylic copolymer, for example, has functional groups, such as an epoxy group, in it.

[0044] (2) What introduced saturation or unsaturation polyvalent carboxylic anhydride further after making unsaturation monocarboxylic acid react to said acrylic copolymer in which it comes to introduce an epoxy group instead of the carboxyl group of a side chain.

[0045] In the conductive paste of this invention, it is desirable for said mono-ol compound to contain to the number of mols of the ion of said polyvalent metal eluted into the solution portion in more than the double mol. It is difficult to fully prevent gelling as the content is less than a double mol. After the number of mols of the eluted polyvalent metal ion separates the solid part and solution portion in said photosensitive conductive paste with a centrifuge method, a filtration process, etc., it can be measured by methods, such as an atomic absorption method known better than before, ICP, and ICP-MS.

[0046] The organic solvent is contained in said conductive paste, and, as for said mono-ol compound, it is desirable among the total quantities of said mono-ol compound and said organic solvent to occupy 10 to 92 % of the weight. It is difficult to fully prevent gelling as the rate is 10 or less % of the weight. When the rate is 92 % of the weight or more, the viscosity of conductive paste may fall extremely and the spreading nature of a paste may deteriorate.

[0047] To the conductive paste of this invention, preservation stabilizer, such as polymerization inhibitor, an antioxidant, a color, paints, a defoaming agent, a surface-active agent, etc. can be added further suitably if needed.

[0048] Next, the circuit board of this invention is explained still in detail.

[0049] By applying the conductive paste (especially photosensitive conductive paste) of this invention on a substrate by methods, such as screen printing and a spin coat method, and

exposing and developing it after drying this in the circuit board of this invention, In the conventional screen printing, for example, it is not obtained, width and a pitch can form a minute pattern of 50 micrometers or less. Specifically, desiccation is performed here on 40-100 ** and the conditions of 10 minutes - 2 hours.

[0050]The circuit board or a circuit element can also be manufactured for the conductive pattern by the conductive paste of this invention to a ceramic green sheet detailed and by forming in a thick film and heat-treating calcination etc. after an appropriate time. After forming a minute pattern with the conductive paste of this invention on base materials, such as a polyethylene terephthalate (PET) film, as the method, The method which the method of carrying out hot printing may be sufficient as, and forms a minute pattern based on photolithography method after applying the conductive paste of this invention on a ceramic green sheet directly on a ceramic green sheet may be used.

[0051]Here, that etc. by which said ceramic green sheet fabricated the slurry which mixed the end of ceramic powder and an organic vehicle to the sheet shaped are mentioned. Glass powder may be mixed. The photosensitive green sheet which mixed the photosensitive organic component may be used for an organic vehicle, and what formed structures, such as a detailed viahole, with photolithography method may be used. Speaking more concretely, the end of insulating ceramic powder, such as aluminum₂O₃, Dielectric ceramic powder, such as BaTiO₃, a nickel zinc ferrite, Ferrite series powder, such as a nickel zinc copper ferrite, RuO₂, It may be a ceramic green sheet which has the end of piezo electric crystal ceramic powder, such as conductive ceramic powder, such as a multiple oxide of Pb₂Ru₂O₇, Bi₂Ru₂O₇, and Mn-Co-nickel, and PZT, etc.

[0052]A multilayered circuit board or a multilayered circuit element can also be manufactured by laminating two or more ceramic green sheets in which the minute pattern was formed, and heat-treating simultaneous calcination etc. Or after forming a minute pattern in a substrate, a base material, etc. using the conductive paste of this invention, a multilayered circuit board or a multilayered circuit element can also be manufactured by applying the mixture containing a functional organic binder, forming a laminated structure, and heat-treating calcination etc. As a mixture containing a functional organic binder, what mixed said end of ceramic powder and an organic binder, the thing which mixed the organic binder to conductive metal powder, such as copper and silver, the thing which mixed glass powder, etc. are mentioned.

[0053]The circuit boards of this invention may be substrates for modules, such as substrates for circuit elements, such as a chip capacitor and a chip LC filter, VCO (Voltage Controlled Oscillator), and PLL (Phase Locked Loop).

[0054]Since the development in photolithography method can be stably carried out if the photosensitive conductive paste by this invention is used especially, To electronic circuits,

such as a viahole and a pattern, it can form in a thick film and detailed and the small circuit board excellent in the high frequency characteristic, or a circuit element can be manufactured for an indispensable conductive pattern. Therefore, it can fully respond to densification, such as high-frequency-chips electronic parts, such as a chip inductor and a chip multilayer capacitor, or improvement in the speed of a signal.

[0055]

[Example] Hereafter, this invention is explained according to an example.

[0056] Kneading by 3 roll mills was performed after mixing the various ingredients of the example 1 following presentation and loadings, and it was considered as the photosensitive paste composition.

[0057] The copolymerization ratio of <organic binder> methacrylic acid / methyl methacrylate is a weight reference, and they are 25/75 of copolymer (weight-average-molecular-weight =50,000):2.0g <inorganic powder> SiO_2 - PbO - B_2O_3 system glass powder (17 % of the weight of boric acid content). : with a mean particle diameter of 3 micrometers 0.9g <conductive metal powder> copper powder. (Mean particle diameter of 3 micrometers) :. 4-Diethylthio Xanthone: 15.0g <reactive functional group content monomer> trimethylolpropane triacrylate: -- 1.0g <photopolymerization initiator> 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one: -- 0.4g 2. 0.1g <organic solvent> ethylcarbitol acetate: -- 4.0g <mono-ol compound> dipropylene-glycol-monomethyl-ether (189-190 ** of boiling points): -- 1.0g <ultraviolet absorption material> azo red pigment: -- 0.1g ranking second and, The photosensitive conductive paste of the above-mentioned presentation was applied by the spin coater on the alumina insulating substrate, this was dried at 100 ** for 1 hour, and the coat of 20-micrometer thickness was formed. Subsequently, exposing treatment was performed after neglecting the obtained coat for 24 hours. Here, it let the mask in which the pattern of line/space (last shipment) =20 / 20 (micrometer) was drawn pass, and irradiated with the beam of light of the high-pressure mercury-vapor lamp with the light exposure of 250 mJ/cm^2 . Then, the pattern of last shipment=20 / 20 (micrometer) was able to be obtained by performing the present processing image by sodium carbonate solution. And after performing degreasing treatment, it calcinated in 900 ** and N_2 atmosphere, and the conductive pattern of last shipment=10 / 30 (micrometer) was formed.

[0058] The state of preservation was measured under the temperature of 20 **, and in the air about the photosensitive conductive paste of the above-mentioned presentation here at each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time. As a result, the photosensitive conductive paste twisted to this example was not gelled at which time. That is, it was possible also at each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time to have performed spreading by a spin

coater on an insulating substrate, and to have performed pattern formation by photolithography method.

[0059]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having used 2-octyl alcohol (178-179 ** of boiling points) instead of example 2 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0060]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having used butyl lactate (185-187 ** of boiling points) instead of example 3 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0061]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having used 3-methoxy-3-methylbutanol (173-175 ** of boiling points) instead of example 4 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0062]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having used 4-methyl cyclohexanol (172-175 ** of boiling points) instead of example 5 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0063]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having used 1-heptyl alcohol (176 ** of boiling points) instead of example 6 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0064]As mentioned above, the pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was tried like Example 1 about the photosensitive conductive paste of Examples 2-6. And the stability at the time of a development was evaluated about the coat by the photosensitive conductive paste of Examples 1-6. The evaluation result is shown in the following table 1. "O" in the following table 1 means that the unexposed part was able to be eluted to the developing solution and pattern formation was able to be performed good. Although the unexposed part is eluted in part to the developing solution, "*" in Table 1 means that pattern formation was not fully able to be performed, and means what as for "x" an unexposed part was not eluted to a developing solution and pattern formation was not able to carry out.

[0065]

[Table 1]

例	モノール化合物	沸点	結果
1	シブ°ロヒ°レンク°リコルモノメチルエーテル	189-190℃	○
2	2-オクチルアルコール	178-179℃	○
3	乳酸ブチル	185-187℃	○
4	3-メトキシ-3-メチル-ブタノール	173-175℃	×
5	4-メチルシクロヘキサノール	172-175℃	×
6	1-ヘプチルアルコール	176℃	△

[0066]That is, according to the photosensitive conductive paste by Examples 1-3 in which the boiling point contained a not less than 178 ** mono- ol compound, it turns out that the unexposed part was easily eluted to the developing solution, and the conductive pattern excellent in shapeability has been formed. On the other hand, like Examples 4-6, when the

boiling point of a mono- ol compound was less than 178 **, an unexposed part was not fully eluted to a developing solution, and good pattern formation of shapeability was not completed. A mono- ol compound evaporates from a coat after spreading of photosensitive conductive paste at the time of the drying process, and this is considered to be because for gelling prevention ability to have deteriorated temporally.

[0067]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except not adding an example 7 mono- ol compound.

[0068]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having added the phosphoric acid 0.1g instead of the example 8 dipropylene glycol monomethyl ether 1.0g.

[0069]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having added 0.02 g of benzotriazol instead of the example 9 dipropylene glycol monomethyl ether 1.0g.

[0070]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having added the acetic acid 1.0g instead of the example 10 dipropylene glycol monomethyl ether 1.0g.

[0071]As mentioned above, the preservation stability of the photosensitive conductive paste of Examples 7-10 was evaluated. Preservation of photosensitive conductive paste was performed under 20 ** and in the air. The evaluation result is shown in the following table 2 with the evaluation result of the photosensitive conductive paste by Example 1. Photosensitive conductive paste does not gel "O" in Table 2, but it means having been in the state which can be applied. Photosensitive conductive paste is gelling "x" and it means having been in the state which cannot be applied.

[0072]

[Table 2]

例	添加物	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	1ヶ月 後
1	シ ⁺ ア ⁺ ピ ⁺ レ ⁺ ン ⁺ ケ ⁺ リ ⁺ コ ⁺ ル ⁺ モノ ⁺ メ ⁺ チ ⁺ ル ⁺ エ ⁺ ー ⁺ テ ⁺ ル	○	○	○	○	○
7	なし	○	×	×	×	×
8	リン酸	○	×	×	×	×
9	ベンゾ ⁺ トリアゾ ⁺ ール	○	×	×	×	×
10	酢酸	○	×	×	×	×

[0073]Table 2 shows that gelling is beginning to produce it temporally although gelling was prevented immediately after the production and the photosensitive conductive paste containing antigelling agents other than the photosensitive conductive paste which does not contain a mono- ol compound at all like Examples 7-10, or a mono- ol compound showed good stability.

[0074]Kneading by 3 roll mills was performed after mixing the various ingredients of the example 11 following presentation and loadings, and it was considered as photosensitive conductive paste.

[0075]The copolymerization ratio of <organic binder> methacrylic acid / methyl methacrylate is a weight reference, and they are 25/75 of copolymer (weight-average-molecular-weight

=50,000):2.0g <inorganic powder> SiO_2 - PbO - B_2O_3 system glass powder (17 % of the weight of way acid content). The end of : with a mean particle diameter of 3 micrometers 0.9g <conductive-metal-powder> silver dust. (Mean particle diameter of 3 micrometers) :. 4-Diethylthio Xanthone: 10.0g <reactive functional group content monomer> trimethylolpropane triacrylate: -- 1.0g<photopolymerization initiator>2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one: -- 0.4g2. 0.1g <organic solvent> ethylcarbitol acetate: -- 4.0g <mono- ol compound> dipropylene-glycol-monomethyl-ether (189-190 ** of boiling points): -- 1.0g <ultraviolet absorption material> azo red pigment: -- 0.1g ranking second and, The photosensitive conductive paste of the above-mentioned presentation was applied by the spin coater on the alumina insulating substrate, this was dried at 100 ** for 1 hour, and the coat which consists of photosensitive conductive paste of 20-micrometer thickness was formed. Subsequently, exposing treatment was performed after neglecting the obtained coat for 24 hours. Here, it let the mask in which the pattern of line/space (last shipment) =20 / 20 (micrometer) was drawn pass, and irradiated with the beam of light of the high-pressure mercury-vapor lamp with the light exposure of 250 mJ/cm^2 . Then, the pattern of last shipment=20 / 20 (micrometer) was able to be obtained by performing the development by sodium carbonate solution. Then, it calcinated in 850 ** and Air atmosphere, and the conductive pattern of last shipment=10 / 30 (micrometer) was obtained.

[0076]When the adhesive strength of the conductive pattern to an insulating substrate was measured here, it was 2.0-kg/2micrometer** at the room temperature. The state of preservation was measured for the photosensitive conductive paste of the above-mentioned presentation under the temperature of 20 **, and in the air at each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time. As a result, the photosensitive conductive paste twisted to this example was not gelled at which time. That is, it was possible also at each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time to have performed spreading by a spin coater on an insulating substrate, and to have performed pattern formation by photolithography method.

[0077]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except having used 2-octyl alcohol (178-179 ** of boiling points) instead of example 12 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0078]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except having used butyl lactate (185-187 ** of boiling points) instead of example 13 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0079]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except having used 3-methoxy-3-methylbutanol (173-175 ** of boiling points) instead of example 14 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0080]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except having used 4-

methyl cyclohexanol (172-175 ** of boiling points) instead of example 15 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0081]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except having used 1-heptyl alcohol (176 ** of boiling points) instead of example 16 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0082]As mentioned above, the pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was tried like Example 1 about the photosensitive conductive paste of Examples 12-16. And the stability at the time of a development was evaluated about the coat by the photosensitive conductive paste of Examples 11-16. The evaluation result is shown in the following table 3. An unexposed part is eluted to a developing solution and "O" in Table 3 means that pattern formation was able to be performed good. Although the unexposed part is eluted in part to the developing solution, "***" in Table 3 means that pattern formation was not fully able to be performed, and means what as for "x" an unexposed part was not eluted to a developing solution and pattern formation was not able to carry out.

[0083]

[Table 3]

例	モノール化合物	沸点	結果
11	シ ⁷ °ロヒ [°] レンカ [°] リコールモノメチルエーテル	189-190°C	○
12	2-オクチルアルコール	178-179°C	○
13	乳酸 ⁷ °チル	185-187°C	○
14	3-メトキシ-3-メチル-7 [°] タノール	173-175°C	×
15	4-メチルシクロヘキサノール	172-175°C	×
16	1-ヘ ⁷ °チルアルコール	176°C	△

[0084]According to the photosensitive conductive paste by the examples 11-13 having contained the mono- ol compound of not less than 178 ** of boiling points, Table 3 shows that the unexposed part was easily eluted to the developing solution, and the good conductive pattern of shapeability has been formed. On the other hand, like Examples 14-16, when the boiling point of a mono- ol compound is less than 178 **, it turns out that the mono- ol compound evaporated after spreading of photosensitive conductive paste at the time of the drying process, and gelling prevention ability has deteriorated temporally.

[0085]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except not containing example 17 dipropylene glycol monomethyl ether.

[0086]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except having added the phosphoric acid 0.1g instead of the example 18 dipropylene glycol monomethyl ether 1.0g.

[0087]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except having added 0.02 g of benzotriazol instead of the example 19 dipropylene glycol monomethyl ether 1.0g.

[0088]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except having added the acetic acid 1.0g instead of the example 20 dipropylene glycol monomethyl ether 1.0g.

[0089]As mentioned above, the preservation stability of the photosensitive conductive paste of the comparative examples 17-20 was evaluated. Storage of photosensitive conductive paste was performed under 20 ** and in the air. The evaluation result is shown in the following table 4 with the evaluation result of the photosensitive conductive paste by Example 11. "O" in Table 4 does not gel photosensitive conductive paste, but means having been in the state which can be applied. "x" is gelling photosensitive conductive paste and means having been in the state which cannot be applied.

[0090]

[Table 4]

例	添加物	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	1ヶ 月後
11	ジブテレンテトラコルモノメチルエーテル	○	○	○	○	○
17	なし	○	×	×	×	×
18	リン酸	○	×	×	×	×
19	ヘキサトリアソール	○	×	×	×	×
20	酢酸	○	×	×	×	×

[0091]Although, as for the photosensitive conductive paste containing antigelling agents other than the photosensitive conductive paste which does not contain a mono-ol compound at all like Examples 17-20 from Table 4, or a mono-ol compound, gelling was prevented immediately after the production and good stability was shown, it turns out that gelling begins to arise temporally.

[0092]As mentioned above, according to the photosensitive conductive paste containing the mono-ol compound of not less than 178 ** of boiling points, also in any of the paste state before spreading, and the paint film state after desiccation / spreading, the gelling is fully controlled, and can improve preservation stability, and. Since it is stabilized and the development in photolithography method can be carried out, the circuit board or a circuit element etc. which has a conductive pattern [that it is very detailed and thick film] can be manufactured.

[0093]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except not having mixed example 21 glass powder. The conductive pattern of last shipment=10 / 30 (micrometer) was formed on the alumina insulating substrate by the same method as Example 11 using this. When the adhesive strength of the conductive pattern to an insulating substrate was measured, it was 0.1-kg/2micrometer** at the room temperature.

[0094]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except not having mixed example 22 ultraviolet ray absorbent. Using this, the same method as Example 1 was adopted, and the pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was tried on the alumina insulating substrate. As a result, it exposed also to the space, the insoluble portion was made to the developing solution, and the pattern of last shipment=20 / 20 (micrometer) was not able to be formed like Example 1.

[0095]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except the quantity of example 23 copper powder having been 9.9 g. The volume fraction (Vol%) of the inorganic powder and conductive powder which remain after the calcination in the photosensitive conductive paste twisted to this example was 30%.

[0096]The quantity of example 24 copper powder was adjusted and photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having made 29% the volume fraction of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination.

[0097]The quantity of example 25 copper powder was adjusted and photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having made 28% the volume fraction of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination.

[0098]As mentioned above, conductive pattern formation of last shipment=10 / 30 (micrometer) was tried on the alumina insulating substrate like Example 1 about the photosensitive conductive paste of Examples 23-25. The volume fraction of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination in the photosensitive conductive paste of Example 1 was 34%. And the disconnection occurrence at the time of calcination was evaluated about the conductive pattern by the photosensitive conductive paste of Examples 1, 23-25. The evaluation result is shown in the following table 5. "O" in the following table 5 means that there is no open circuit at the time of calcination, and conductive pattern formation was able to be performed good. Meaning that 1-5 open circuits per line 1cm generated "****" in Table 5 at the time of calcination, five or more open circuits per line 1cm occur at the time of calcination, and "x" means that conductive pattern formation was difficult.

[0099]

[Table 5]

例	Vol%	結果
1	34%	○
23	30%	○
24	29%	△
25	28%	x

[0100]Table 5 shows that according to photosensitive conductive paste according [the volume fraction of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination] to not less than 30% of examples 1 and 23 there is no open circuit at the time of calcination, and the conductive pattern has been formed good. On the other hand, like Examples 24 and 25, when the volume fraction of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination is less than 30%, it turns out that the tendency for an open circuit to occur at the time of calcination, and for the working shape of a conductive pattern to deteriorate was suited.

[0101]The quantity of example 26 copper powder was adjusted and photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having made 89% the volume fraction of the

inorganic powder and conductive powder which remain after calcination.

[0102]The quantity of example 27 copper powder was adjusted and photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having made 90% the volume fraction of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination.

[0103]The quantity of example 28 copper powder was adjusted and photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except having made 91% the volume fraction of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination.

[0104]As mentioned above, the pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was tried on the alumina insulating substrate like Example 1 about the photosensitive conductive paste of Examples 26-28. And development nature was evaluated about the coat by the photosensitive conductive paste of Examples 26-28. The evaluation result is shown in the following table 6. "O" in Table 6 does not have destruction of a coat at the time of development, and means that pattern formation was able to be performed good. Meaning that destruction of the coat occurred partly at the time of development, and "*" in Table 6 was not able to form a good pattern, "x" means that the coat has been destroyed on the whole at the time of development.

[0105]

[Table 6]

例	Vol%	結果
26	89%	○
27	90%	△
28	91%	×

[0106]Table 6 shows that according to photosensitive conductive paste according [the volume fraction (Vol%) of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination] to less than 90% of example 26 there is no destruction of a coat at the time of development, and the pattern has been formed very good. On the other hand, like Examples 27 and 28, when the volume fraction of the inorganic powder and conductive powder which remain after calcination of photosensitive conductive paste is not less than 90%, destruction of a coat occurs at the time of development, and it turns out that good pattern formation was difficult.

[0107]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except the mean particle diameter of example 29 copper powder having been 0.2 micrometer.

[0108]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except the mean particle diameter of example 30 copper powder having been 0.1 micrometer.

[0109]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except the mean particle diameter of example 31 copper powder having been 0.07 micrometer.

[0110]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except the mean particle diameter of example 32 copper powder having been 0.04 micrometer.

[0111]As mentioned above, the pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was

tried on the alumina insulating substrate like Example 1 about the photosensitive conductive paste of Examples 29-32. And light volume (required light exposure) required for the exposure was measured about the coat by the photosensitive conductive paste of Examples 29-32. The measurement result is shown in the following table 7.

[0112]

[Table 7]

例	平均粒径	必要露光量
29	0.2 μ m	400mJ/cm ²
30	0.1 μ m	450mJ/cm ²
31	0.07 μ m	2500mJ/cm ²
32	0.04 μ m	>5000mJ/cm ²

[0113]According to photosensitive conductive paste according [the mean particle diameter of copper powder] to the examples 29 and 30 of 0.1 micrometers or more, a required light exposure is below 500 mJ/cm², and Table 7 shows that pattern formation was able to be performed efficiently. On the other hand, like Examples 31 and 32, when the mean particle diameter of copper powder is less than 0.1 micrometer, it turns out that it is in the tendency for a required light exposure to increase.

[0114]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except the mean particle diameter of example 33 copper powder having been 9 micrometers.

[0115]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except the mean particle diameter of example 34 copper powder having been 10 micrometers.

[0116]Photosensitive conductive paste was produced like Example 1 except the mean particle diameter of example 35 copper powder having been 11 micrometers.

[0117]As mentioned above, the pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was tried on the alumina insulating substrate like Example 1 about the photosensitive conductive paste of Examples 33-35. And development nature was evaluated about the coat by the photosensitive conductive paste of Examples 33-35. The evaluation result is shown in the following table 8. "O" in the following table 8 does not have the relation between the lines by a sparse grain at the time of development, and means that pattern formation was able to be performed good. It means that the relation between the lines by a sparse grain has occurred partly at the time of development, and, as for "*" in Table 8, "x" means that the relation between the lines by a sparse grain has been performed on the whole at the time of development.

[0118]

[Table 8]

例	平均粒径	結果
33	9 μ m	○
34	10 μ m	△
35	11 μ m	×

[0119]Table 8 shows that according to photosensitive conductive paste according [the mean particle diameter of copper powder] to Example 33 below 9 micrometers there is no relation between the lines by a sparse grain at the time of development, and pattern formation was able to be performed good. On the other hand, like Examples 34 and 35, when the mean particle diameter of copper powder is not less than 10 micrometers, it turns out that there was a tendency which the relation between the lines by a sparse grain generates at the time of development.

[0120]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except the mean particle diameter of example 36 glass powder having been 0.2 micrometer.

[0121]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except the mean particle diameter of example 37 glass powder having been 0.1 micrometer.

[0122]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except the mean particle diameter of example 38 glass powder having been 0.07 micrometer.

[0123]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except the mean particle diameter of example 39 glass powder having been 0.04 micrometer.

[0124]As mentioned above, the pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was tried on the alumina insulating substrate like Example 11 about the photosensitive conductive paste of Examples 36-39. And the required light exposure was measured about the coat by the photosensitive conductive paste of Examples 36-39. The measurement result is shown in the following table 9.

[0125]

[Table 9]

例	平均粒径	必要露光量
36	0.2 μ m	400mJ/cm ²
37	0.1 μ m	450mJ/cm ²
38	0.07 μ m	2500mJ/cm ²
39	0.04 μ m	>5000mJ/cm ²

[0126]According to photosensitive conductive paste according [the mean particle diameter of glass powder] to the examples 36 and 37 of 0.1 micrometers or more, a required light exposure is below 500 mJ/cm², and Table 9 shows that pattern formation was able to be performed good very efficiently. On the other hand, like Examples 38 and 39, when the mean particle diameter of glass powder is less than 0.1 micrometer, it turns out that the tendency for a required light exposure to increase was suited.

[0127]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except the mean particle diameter of example 40 glass powder having been 9 micrometers.

[0128]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except the mean particle diameter of example 41 glass powder having been 10 micrometers.

[0129]Photosensitive conductive paste was produced like Example 11 except the mean particle diameter of example 42 glass powder having been 11 micrometers.

[0130]As mentioned above, the pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was tried on the alumina insulating substrate like Example 11 about the photosensitive conductive paste of Examples 40-42. And development nature was evaluated about the coat by the photosensitive conductive paste of Examples 40-42. The evaluation result is shown in the following table 10. "O" in the following table 10 does not have the relation between the lines by a sparse grain at the time of development, and means that pattern formation was able to be performed good. It means that the relation between the lines by a sparse grain occurred partly at the time of development, and, as for "***" in Table 10, "x" means what the relation between the lines by a sparse grain was able to carry out on the whole at the time of development.

[0131]

[Table 10]

例	平均粒径	結果
40	9 μ m	○
41	10 μ m	△
42	11 μ m	×

[0132]Table 10 shows that according to the photosensitive conductive paste of Example 40 below 9 micrometers in the mean particle diameter of glass powder there is no relation between the lines by a sparse grain at the time of development, and pattern formation was able to be performed good. On the other hand, like Examples 41 and 42, when the mean particle diameter of glass powder is not less than 10 micrometers, it turns out that the relation between the lines by a sparse grain has occurred at the time of development.

[0133]The state of preservation was measured under the temperature of 20 **, and in the air at each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time about the photosensitive conductive paste of Examples 23, 26, 29, 30, 33, 36, 37, and 40. As a result, each photosensitive conductive paste was not gelled at which time. That is, it was possible also at each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time to have performed spreading by a spin coater on an insulating substrate, and to have performed pattern formation by photolithography method.

[0134]The example 43 Howe silicic acid system glass powder 37.3g, the alumina powder 24.9g, The copolymerization ratio of methacrylic acid/methyl methacrylate by a weight reference 25/75 of copolymers [6.2 g of] (weight-average-molecular-weight =50,000), 3.1 g of ethanol and the slurry produced by mixing the dipropylene glycol monomethyl ether 0.5g were fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, under 100 **, it was made to dry for 1 hour and the ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0135]Subsequently, the pattern of last shipment=20 / 20 (micrometer) was formed on the

polyethylene terephthalate (PET) film by the same method as Example 11 using the photosensitive conductive paste of Example 11. Subsequently, after piling up this PET film with the above-mentioned ceramic green sheet and performing heat pressing for 1 minute under 10MPa and 60 °C conditions, hot printing of the pattern was carried out to up to the green sheet by exfoliating a PET film. And this was able to be calcinated under 900 °C and in the air, and the alumina substrate in which the conductive pattern of last shipment=10 / 30 (micrometer) was formed was able to be obtained.

[0136]Five ceramic green sheets by which pattern formation was carried out by the same method as 43 as for 44 examples were created. Subsequently, these ceramic green sheets were piled up and heat pressing was performed for 1 minute under 200MPa and 60 °C conditions. And this was able to be calcinated under 900 °C and in the air, and the multilayer alumina substrate which built in the conductive pattern of last shipment=10 / 30 (micrometer) was able to be obtained.

[0137]The same, same slurry as Example 43 was applied to the PET film which was produced like [45 examples] 43 and by which pattern formation was carried out with the doctor blade method. After drying this under 50 °C for 1 hour, heat pressing was performed for 1 minute under 10MPa and 60 °C conditions, and the PET film was exfoliated. And this was able to be calcinated under 900 °C and in the air, and the multilayer alumina substrate in which the conductive pattern of last shipment=10 / 30 (micrometer) was formed was able to be obtained.

[0138]The copolymerization ratio of example 46 methacrylic acid / methyl methacrylate by a weight reference 25/75 of copolymers [10.0 g of] (weight-average-molecular-weight =50,000), The Howe silicic-acid system glass powder 10.0g, copper powder (mean particle diameter of 3 micrometers): 15.0 g and kneading according the dipropylene glycol monomethyl ether 0.5g after mixing and to 3 roll mills were performed, and conductive paste was produced.

[0139]Subsequently, the pattern was formed with screen printing on the alumina insulating substrate using the conductive paste of the above-mentioned presentation, this was dried at 100 °C for 1 hour, and the pattern of last shipment=100 / 100 (micrometer) was formed. Subsequently, after neglecting this alumina insulating substrate for 24 hours, it calcinated in 900 °C and N₂ atmosphere, and the conductive pattern of last shipment=80 / 120 (micrometer) was formed.

[0140]The state of preservation in each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time was measured for the conductive paste twisted to this example in the temperature of 20 °C, and the air. As a result, the conductive paste twisted to this example was not gelled at which time. That is, it was possible to have performed coat formation by screen-stencil on a substrate at each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time.

[0141]

[Effect of the Invention]The organic binder which has an acidic functional group according to the conductive paste of this invention, Since the mono-ol compound of not less than 178 °C of boiling points is contained in the conductive paste which mixes the inorganic powder which consists of glass and/or ceramics, and conductive metal powder, Also in any of the paste state before spreading, and the paint film state after spreading / desiccation, generating of gelling can fully be controlled, and adhesion power with a substrate is high and can form the conductive pattern of detailed and a thick film.

[0142]According to the photosensitive conductive paste which contains a photosensitive organic component further in the conductive paste of this invention especially, also in any of the paste state before spreading, and the paint film state after spreading / desiccation, can fully control generating of gelling, and. It is stabilized and the development in photolithography method is carried out, it can be very detailed and the conductive pattern of a thick film can be formed with high precision.

[0143]Since it has a conductive pattern which forms the pattern of the request by the conductive paste of this invention on an insulating substrate, and calcinates this according to the circuit board of this invention, Adhesion power with a substrate can be high, and it can be detailed, and the circuit board which could form the conductive pattern of the thick film and attained wiring-density-izing and high speed signal-ization by extension can be obtained.

[Translation done.]